

## Die Entwicklung der Anstrichmittel auf wissenschaftlicher Grundlage in den wichtigsten Industrieländern.

Von Dr. O. JORDAN, I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen.

(Eingeg. 25. August 1936.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 9. Juli 1936.

### Einleitung.

Die Abhängigkeit zahlreicher Industrien, wie z. B. der Gummi-, Textil-, Ölindustrie, von ausländischen Rohstoffen ist allgemein bekannt. Weniger unterrichtet ist man dagegen in weiten Kreisen über die Abhängigkeit der Lackindustrie und des Malergewerbes, vielleicht deshalb, weil die Bedeutung der Lackindustrie in mancher Hinsicht in Deutschland weniger hervortritt und die Struktur ihres Geschäftes anders ist als in verschiedenen großen ausländischen Staaten.

Tabelle 1.

Die Lackindustrie in Deutschland, USA. und England

	Deutschland*) 1933	USA. 1933	England**) 1930
Zahl der Betriebe	513	961	364
Beschäftigte . . . .	9429	30 300	20 616
Lohnsumme . . . .	19,6 Mill. RM.	36 Mill. \$	—
Umsatzwert . . . .	116 Mill. RM.	289 Mill. \$ = 1200 Mill. RM.	18,8 Mill. £ 376 Mill. RM.
		(nur Lacke 106 Mill. \$ = 445 Mill. RM.)	
davon:			
Ölfarben . . . .	—	154 Mill. \$	8,5 Mill. £
Ölpasten . . . .	—	in 1931	=
Distempers usw. }		= 645 Mill. RM.	170 Mill. RM.
Öllackemaillen. }		36 Mill. \$	
Pigmentfreie . }	RM. 51 Mill.	= 250 Mill. RM.	
Öllacke. }		25½ Mill. \$	3,3 Mill. £ = 66 Mill. RM.
Celluloselacke und Emailen	22 Mill. RM.	25 Mill. \$ = 105 Mill. RM.	1,1 Mill. £ 22 Mill. RM.

\*) Vgl. Statist. Jahrbuch f. d. Deutsche Reich 1935.

\*\*) Vgl. Board of Trade Journal 1932.

Man erkennt hieraus einen grundlegenden Unterschied: in England und Amerika stellen die Lackfabriken auch die Ölfarben für das Malergewerbe her und bringen sie in gebrauchsfertiger oder nur noch zu verdünnender Form in kleineren Packungen in den Handel zum Gebrauch durch den Maler oder die Hausfrau; in England bedeuten solche Ölfarben, mit Einschluß der sog. Feuerschutzfarben, zugleich einen großen Exportartikel für die Kolonien und Dominions; zu ihnen treten noch die Ölemulsionen oder Distempers für weite Gebiete, in denen man in unserem Klima mit Kalk- oder Leimfarben zufrieden sein kann. In Deutschland reiben dagegen Maler und Malergenossen-schaften den überwiegenden Teil der für den Handwerksgebrauch benötigten Ölfarben selbst an und beziehen im wesentlichen nur Lacke, Lackfarben, Rostschutzfarben und Spezialitäten von den Lack- und Anstrichmittelfabriken; das Malergewerbe muß also über einen hohen Stand technischer Kenntnisse verfügen, wenn es qualitativ hochwertige Anstrichmittel erzeugen will.

Für die deutschen Lackfabriken bedeutet dies, daß ihnen ein wichtiger Spesenträger fehlt. Um so bemerkenswerter sind die Leistungen dieser Industrie, zumal wenn man bedenkt, daß Länder wie England und Holland über bedeutend ältere Unternehmungen verfügen.

Sieht man vom Farbengebiet einmal ab, so kann man wohl nur wenige Industrien finden, deren Erzeugnisse ähnlich vielseitigen Ansprüchen genügen müssen wie die Lacke und Anstrichmittel. Das Aussehen der Oberfläche, also bei zahllosen Gegenständen das Aussehen des Anstrichs oder der Lackierung, bedingt oft den Wert der Ware; das gilt ganz besonders auch für Ausfuhrgegenstände. Vorgänge in der Lackindustrie beeinflussen daher weitgehend große andere Industrien.

Lackindustrie wie Malergewerbe haben sich seit alten Zeiten überwiegend billiger Naturstoffe als Ausgangsmaterialien bedient. Nun stehen sie vor der Frage: wie können an die Stelle dieser ausländischen Rohstoffe in Zukunft einheimische treten unter gleichzeitiger Erhaltung oder besser noch Steigerung der Qualität und wie kann der Preis für die fertigen Erzeugnisse in Grenzen gehalten werden, welche der Qualität einigermaßen entsprechen.

Die Möglichkeiten hierzu sollen nachfolgend untersucht werden. Dabei wollen wir uns auf das Gebiet der Bindemittel, also der den Film bildenden und als Träger für die Pigmente und Farbstoffe dienenden Stoffe beschränken.

Vorweg wollen wir feststellen: Trotz aller Ausfuhrschwierigkeiten ist die Verflechtung des internationalen Wirtschaftslebens eng, und die technischen Vorgänge in der Anstrichmittelindustrie eines industriell hochentwickelten Landes strahlen auf zahlreiche andere Länder aus. Dementsprechend hat sich die deutsche Lackindustrie weitgehend in ähnlicher Richtung entwickelt wie die Industrien einiger anderer Länder, wobei sie bald fremden Entwicklungen folgte, bald selbst den Anstoß gab. Man kann nicht erwarten, daß in Zukunft plötzliche Schritte zu Sonderentwicklungen führen, sondern jeder Schritt, wenn er gesund sein soll, kann nur auf vorhandenen Erfahrungen aufbauend die bisherigen Entwicklungen in bestimmter Richtung beschleunigt weiterlenken.

Es ist deshalb wertvoll, einmal zu vergleichen, welche Entwicklung die Anstrichmittel genommen haben und noch nehmen in Ländern, denen Devisenschwierigkeiten und Rohstoffknappheit unbekannte Begriffe sind.

Bekanntlich konnte vor dem Weltkrieg die Anstrich-technik im wesentlichen nur die Methoden der Empirie und der Meistererfahrungen anwenden, weil man damals über das chemische Verhalten der verwendeten natürlichen Rohstoffe, der Öle und Harze, viel zu wenig wußte, um systematisch mit exakteren Methoden vorzugehen. Dabei seien erwähnt die Versuche, über das chemische Verhalten der trocknenden Öle Klarheit zu gewinnen, ferner die Schaffung der überwiegend aus der deutschen Lackindustrie entstandenen sog. Zaponlacke, welche hochviscose Collodiumwollesäure und Gärungsamylacetat enthielten. Aber erst nach 1920 konnte man in großem Ausmaß zur Anwendung wissenschaftlicher Methoden und Grundlagen schreiten, und zwar kam der Anstoß dazu von dem Erstarken der organisch-chemischen Industrie, welche neue chemisch definierte Rohstoffe gleichbleibender Zusammensetzung für Anstrichzwecke zur Verfügung stellte.

Es begann in diesen Jahren in den hochindustrialisierten Ländern, besonders in Amerika, eine enge Verbindung

zwischen Herstellern von Anstrichmitteln und der chemischen Industrie als Rohstofflieferant; die chemische Industrie brachte eine große Zahl von Lackrohstoffen heraus, die der Anstrichmittelerzeuger zunächst auf allen möglichen Anwendungsgebieten erprobte, bis er die wirklich brauchbaren Erzeugnisse und ihre vorteilhaften Anwendungsgebiete ausgelesen hatte. Dadurch hatte man sich oft weitgehend zu spezialisieren; wo man früher aus wenigen Naturstoffen ziemlich wenige Grundtypen von Anstrichmitteln herstellte, welche allen Anforderungen genügen mußten, hatte man nun immer zahlreichere Spezialmischungen einzustellen, die jeweils auf Teilgebieten den früheren Produkten wesentlich überlegen waren, aber mengenmäßig begrenzt blieben. Das gilt vor allem für die von industriellen Abnehmern verbrauchten Anstrichmittel. Diese zunehmende Aufteilung des Verbrauches auf immer zahlreichere Anstrichtypen und damit Änderung der inneren Struktur der betroffenen Lackindustrie ist bezeichnend und konnte natürlich nur ganz allmählich erfolgen. Man muß daher auch bei Betrachtung aller zukünftigen Entwicklungen des Anstrichmittelgebietes im Auge behalten, daß der Zeitfaktor für die zu sammelnden Erfahrungen eine wichtige Rolle spielt.

An dieser Entwicklung hat der wissenschaftlich geschulte Chemiker hervorragenden Anteil. Er hatte u. a. die Aufgabe, auf Grund exakter Versuche dem Verbraucher von Lackrohstoffen die Grundlagen und Kenntnisse zu vermitteln, welche ihm eine zuverlässigere Herstellung höchstwertiger Anstrichmittel ermöglichte. Einen Teil dieser Aufgaben hat man in England und Amerika in die Hände von teils privaten, teils öffentlichen Lackforschungsinstituten gelegt; in anderen Ländern, wie den Niederlanden, der Schweiz und nicht zuletzt in Deutschland, hat man an Hochschulen Institute geschaffen, welche durch Vertiefung der wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Lackrohstoffe die Anstrichmittelindustrie fördern.

Welche Rohstoffe hat nun die chemische Industrie den Erzeugern von Anstrichmitteln und den verwandten Industrien zur Verfügung gestellt?

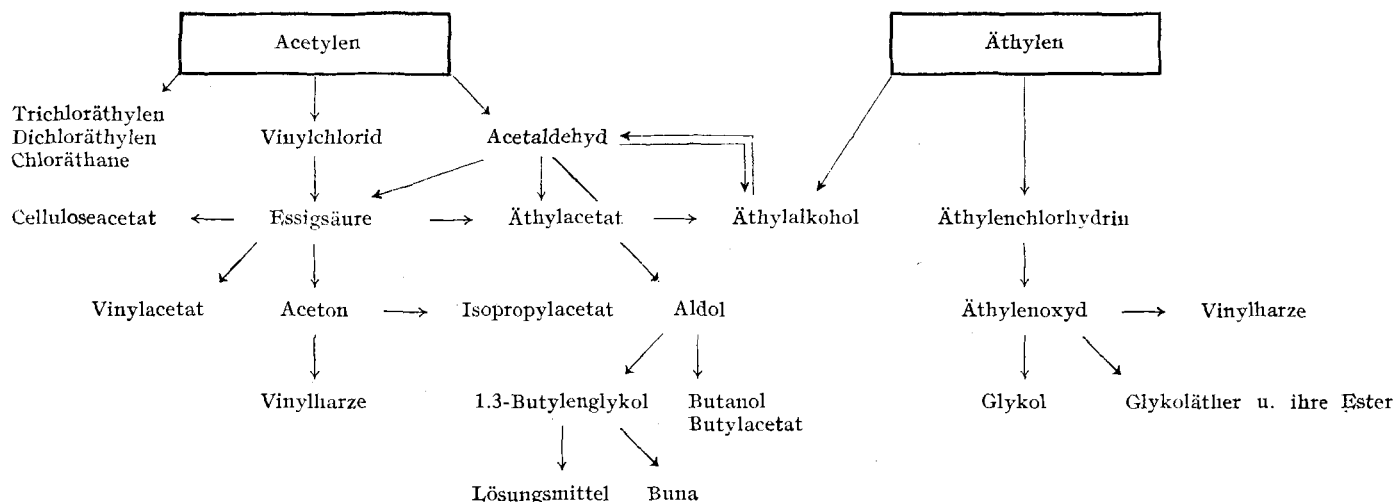
Bekanntlich begann das, was man die Entwicklung der Anstrichmittel auf wissenschaftlicher Grundlage nennen kann, damit, daß die Amerikaner aus unverwertbaren Produkten ihrer Kriegsindustrie, der niedrigviscosen Nitrocellulose, dem Aceton und Butanol bzw. Butylacetat den ersten Nitrocelluloselack für Automobile schufen, welcher die Autoindustrie mit einem Schlage in die Lage versetzte, zur Massenproduktion

überzugehen. Etwa in der gleichen Zeit — das ist weniger bekannt — wurden in Deutschland aus Nitrocellulose und namentlich den aus Phenolen durch Hydrierung und nachfolgende teilweise Dehydrierung entstehenden Cyclohexanon die ersten brauchbaren Collodiumdeckfarben für Leder geschaffen, welche der Lederindustrie eine so grundlegend größere und vielseitigere Entwicklungsmöglichkeit gegeben haben. Beide Arten von Lacken fußen letzten Endes auf den Vorkriegsarbeiten der deutschen Lackindustrie, die aus der damals verfügbar werdenden hochviscosen Collodiumwolle die ersten Nitrolacke für zahlreiche Anwendungen, namentlich zum Vernieren von Metallen, geschaffen hatte.

Beide Arten von Nitrolack bedienten sich der Spritztechnik, welche dann von Ingenieuren verfeinert wurde und vor allem für alle industriellen Lackierungen eine so umwälzende Entwicklung gebracht hat. Man hat dann in der chemischen Industrie bald nach billigeren, geruchsärmeren und womöglich besseren Lösungsmitteln für Celluloselacke gesucht, zumal die schon vor dem Kriege bekannten Produkte der Holzverkohlung bzw. Gärung, nämlich Aceton, Methylacetat und Amylacetat, vor allem mengenmäßig nicht genügten. Während man zunächst in Amerika von billiger Zuckerrohrmelasse ausging und durch Gärung Alkohol, Aceton und Butanol, ferner Essigsäure gewann, ging man in Deutschland den Weg der rein chemischen Synthese aus der Kohle. Schon vor dem Kriege hatte man in Deutschland eine große Carbid-Acetylen-Fabrikation geschaffen, die im Kriege durch Erzeugung von Acetaldehyd, Alkohol, Aceton und Essigsäure sowie chlorierten Äthanen große Bedeutung hatte. Außer billigem Äthylacetat erzeugt man aus Acetylen ein sehr reines Butanol, das preislich mit der Gärungsware Schritt halten kann. Übrigens ist man für das Acetylen neuerdings nicht mehr auf Carbid angewiesen, sondern erzeugt es auch aus Hydriergasen im Lichtbogen.

Das Ausland ist uns auf diesem Wege nicht ganz gefolgt, weil neben der Melasse vor allem in Amerika billiges Äthylen zur Verfügung steht. Aus dem aus diesen Rohstoffen erzeugten Äthylalkohol hat man aber dann in Amerika und England über Acetaldehyd-Crotonaldehyd auch Butanol synthetisch gewonnen (Tabelle 2). Das Äthylen lieferte ferner die verschiedenen Glykoläther, die ungefähr gleichzeitig und unabhängig voneinander in Amerika und Deutschland herauskamen und zusammen mit den meistens durch Gärung erzeugten Milchsäureestern die wichtige Klasse der geruchschwachen schwerflüchtigen Lösungsmittel bilden (Vgl. Tafel 2).

Tabelle 2.  
Herstellung wichtiger Lösungsmittel.



Wichtig wurde ferner die Methanolsynthese aus CO oder CO<sub>2</sub> und Wasserstoff; sie ermöglichte einerseits die große Entwicklung der Phenol- und Harnstoff-Formaldehydharze für die Erzeugung von Preßmassen und lieferte andererseits Methylacetat und die große Reihe der außerdem Aceton oder Äthylacetat enthaltenden leichtflüchtigen Mischlösungsmittel, welche zur Ausbreitung der wasserfesten Celluloseklebstoffe für Leder, Holz und Hausgebrauch so sehr beigetragen haben. Auch höhere Alkohole wie Isobutyl-, -amyl-, -hexylalkohol sind, teilweise als Nebenprodukte der Methanolerzeugung, aus Kohlenoxyden hergestellt worden.

In Amerika hat man ähnliche Lösungsmittel aus den Naturgasen und Spaltgasen hergestellt, nämlich Isopropylalkohol, sek. Butanol und sek. Amylalkohol aus Olefinen und mehrere Amylalkohole durch Chlorierung von Pentan.

Auch die für Nitrolacke erforderlichen Weichmacher sind größtenteils auf synthetischer Grundlage geschaffen worden, so aus der nach dem von Wohl aufgefundenen katalytischen Verfahren erhältlichen Phthalsäure. Es steht heute eine große Zahl von nicht flüchtigen Weichmachern für alle Zwecke zur Verfügung, darunter sind auch benzinfeiste, unbrennbare, lichtechte und in allerjüngster Zeit auch geruch- und geschmackfreie. Ebenso wie auf dem Lösungsmittelgebiet bringt auch hier die deutsche Industrie die größte Zahl von Produkten mit besonderen Eigenschaften auf den Markt.

Der Nitrolack erfordert Zusätze von Harzen. Man hat zunächst die billigen Naturharze wie Dammar, Harzester u. dgl. verwendet, ist aber für hochwertige Qualitätserzeugnisse vielfach mehr auf synthetische Harze aus Cyclohexanon, Harnstoff-Formaldehyd, Alkydharze u. dgl. übergegangen.

Die Nitrocellulose selbst wurde seither aus Baumwoll-Linters erzeugt; man ist aber heute, was außer in Deutschland auch in Amerika anerkannt wird, in der Lage, völlig gleichwertige, für einige Zwecke sogar bessere Ware aus Zellstoff herzustellen. Interessiert uns die „Zellstoffwolle“ wegen der heimischen Rohstoffquelle, so reizt sie den Amerikaner wegen der Hoffnung, daß sie auf lange Sicht etwas billiger eintreten möge.

Es wird oft bis in die heutige Zeit hinein die Frage gestellt, ob der **Nitrolack**, der ja vollkommen aus deutschen Rohstoffen aufgebaut werden kann, in der Lage ist, an die Stelle aller bisherigen Anstrichstoffe zu treten. Das muß eindeutig und vorbehaltlos verneint werden. Nitrocellulose ist ein physikalisch, nur durch Verdunstung des Lösungsmittels trocknender Filmbildner im Gegensatz zum trocknenden Öl, das durch den chemischen Vorgang der Oxydation trocknet. Durch die physikalische Trocknung ist das Streichen erschwert, ja es ist wegen des Wiedererweichens der getrockneten Lackschicht durch die Lösungsmittel oft unmöglich, mehrere Lackschichten auf großen Flächen ebenso glatt übereinander zu streichen, wie das bei Ölfarben und Öllacken leicht gelingt. NitroemalLEN liefern immer wesentlich dünnere Filme und neigen überdies im Wetter zum Kreiden, wenn sie nicht gepflegt werden, und haften nicht gut auf Holz, wenn dieses durch Feuchtigkeit quillt. Diese Fehler kann man aber durch entsprechende Mitverwendung z. B. von Alkydharzen weitgehend beheben.

Es bleibt damit dem Nitrolack das große Gebiet der Streichlacke und Anstrichfarben für das Handwerk im wesentlichen verschlossen, dagegen ist er geradezu geschaffen für die Anwendung in der Industrie und bei Großunternehmen, also dort, wo man seinen Besonderheiten Rechnung tragen kann. Dort ist auch seine Entwicklung keineswegs abgeschlossen. Wichtige Pionierarbeit für Deutschland hat hier die Deutsche Reichsbahn mit der

Einführung der alkydharzhaltigen Nitrocellulosefarben geleistet. Solchen Farben muß infolge der großen Lebensdauer eine weitere starke Ausbreitung auch da vorausgesagt werden, wo man wieder dazu übergegangen ist, die Lackierung bei erhöhter Temperatur nachzutrocknen. Die Zusammensetzung vieler Nitrolacke wird allerdings durch vermehrte Verwendung bestimmter Kunstharztypen in Zukunft nicht unerheblich anders aussehen als seither.

Was bezüglich der Anwendungsgebiete für Nitrocellulose gesagt wurde, gilt in ähnlicher Weise für alle Lösungen physikalisch trocknender Bindemittel; sie kommen für Streichlacke für das Handwerk nur in Frage, wenn sie mit chemisch trocknenden Bindemitteln kombiniert werden können oder einmaliger Anstrich nicht zu großer Flächen in Betracht kommt. Solche Bindemittel sind gleichwohl eine wichtige Ergänzung der Nitrocellulose.

Das gilt für **Acetylcellulosen**, die wegen der Unbrennbarkeit geschätzt werden, aber wegen der geringeren Wasserfestigkeit, die man übrigens neuerdings zu verbessern gelernt hat, ferner wegen des Fehlens billiger mittelflüchtiger Lösungsmittel und universell anwendbarer billiger Zusatzharze auf allerdings wichtige Spezialgebiete beschränkt geblieben sind, ferner für **Äthyl-** und **Benzylcellulose**. Letztere, die seit etwa Jahresfrist recht billig geworden ist, wird für elektrotechnische Zwecke und für besondere Unterwasseranstriche — der Film wird von der Seepocke nicht durchbohrt und weist eine für einen Celluloselack erstaunliche Rostschutzwirkung auf — in Zukunft steigende Bedeutung haben. Die Celluloseäther sind rein deutsche Produkte.

Ein wichtiges Bindemittel ist ferner der **Chlorkautschuk** geworden, der zu  $\frac{2}{3}$  aus Chlor besteht und sich gleichwohl durch überraschende Dauerhaftigkeit, Härte und Chemikalien- wie auch Seewasserbeständigkeit auszeichnet. Chlorkautschuk, zuerst in Deutschland zum kommerziellen Erfolg gebracht, wird nun auch in Amerika und England anerkannt und ist für Deutschland ein wichtiger Exportartikel. Er kann besonders gut mit oxydativ trocknenden Bindemitteln, wie Ölen und Alkydharzen, gemischt werden; das sichert ihm auch in der Streichtechnik als ölsparendes Veredelungsmittel erhebliche Bedeutung.

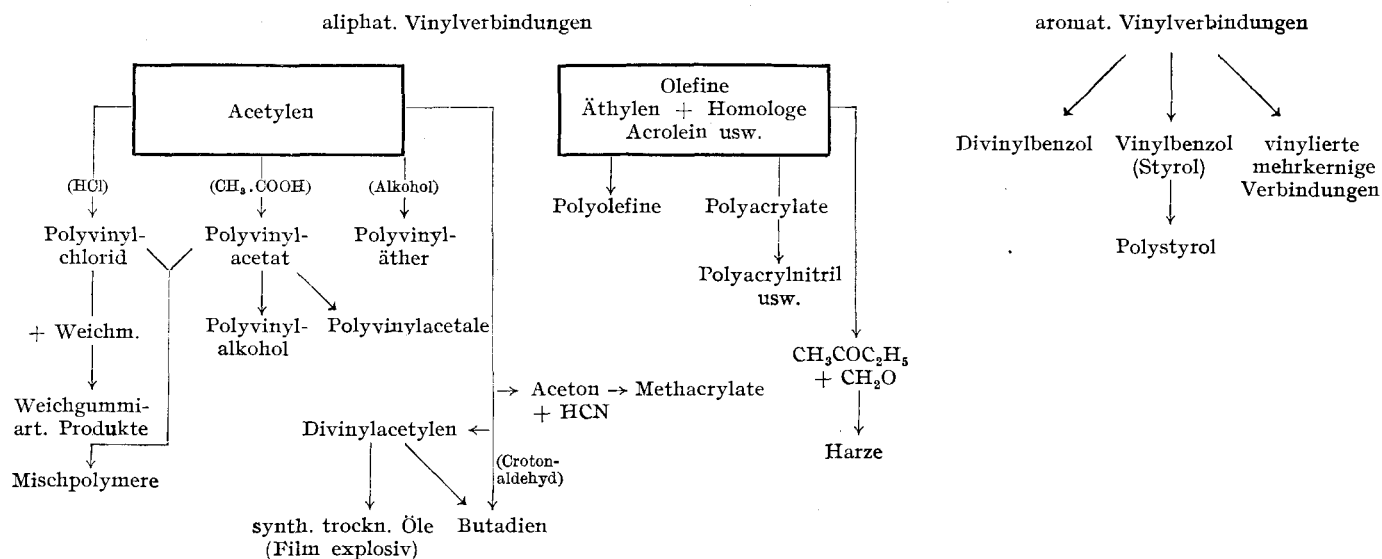
Es ist beim Chlorkautschuk zum ersten Male in größerem Umfange gelungen, ein physikalisch trocknendes Bindemittel zum Streichen zu verwenden, z. B. werden Chlorkautschuk-Mennige-Grundierungen in beachtlichem Ausmaße verstrichen. Der Maler muß aber an die gegenüber Ölfarben veränderte Streichtechnik erst allmählich gewöhnt werden, und große Flächen sehen nur dann gut aus, wenn oxydativ trocknende Bindemittel mitverwendet werden.

Eine weitere Klasse physikalisch trocknender Bindemittel findet gegenwärtig steigende internationale Beachtung: die sog. **Vinylpolymerisate**.

Ausgehend vom Acetylen oder Äthylen und seinen Homologen gelangt man zu ungesättigten Estern, Äthern, Halogeniden oder Kohlenwasserstoffen, welche polymerisierbar sind. (Tabelle 3.) Beschrieben wurden solche Poly-

Tabelle 3.

Polyvinylacetat . . . . .	(CH <sub>2</sub> = CH—OOC—CH <sub>3</sub> ) n	(D. USA. Can.)
Polyvinylchlorid . . . . .	(CH <sub>2</sub> = CHCl) n	(D. USA.)
Polyvinylalkohol . . . . .	(CH <sub>2</sub> = CHOH) n	(D.)
Polyvinylacetal . . . . .	(CH <sub>2</sub> = CH—O—CH <sub>2</sub> —CHR) n	(D. USA. Can.)
Polyacrylsäureester . . . . .	(CH <sub>2</sub> = CH—COO—R) n	(D. USA.)
Polymethacrylsäureester	(CH <sub>2</sub> = C(CH <sub>3</sub> )—COOR) n	(D. USA. F.)
Polyolefine . . . . .	(R—CH = CH—R) n (R = H oder Alkyl)	(D. USA.)
Polystyrol . . . . .	(CH <sub>2</sub> = CH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) n	(D. USA.)
Polyvinyläther . . . . .	(CH <sub>2</sub> = CH—O—CH <sub>2</sub> [R]) n	(D.)
Polyvinylacetylen . . . . .	(CH <sub>2</sub> = CH—C≡C—CH <sub>3</sub> ) n (CH <sub>2</sub> = CH—C≡CH) n	(USA.)

Tabelle 4.  
Polymerisate.

vinylverbindungen zuerst von *Klatte* (Griesheim) 1913, aber damals war die Zeit für sie noch nicht reif. Erst seit etwa 10 Jahren hat man diese Arbeiten erneut in Deutschland und bald danach auch in Amerika erfolgreich aufgegriffen. In diese Klasse gehören Polyvinylacetat, -chloracetat und die daraus erhältlichen Polyvinylalkohole und

-acetale, Polyvinylchlorid, Polyacrylsäure- und -methacrylsäureester, Polyolefine, Polystyrol, Polyvinyläther, Polyvinylacetylene, die schließlich zu den polymeren Diolefinen wie Butadienkautschuk überleiten (Tabelle 4).

Es sei eingeschaltet, daß man verschiedene derartige Körper auch nachchlorieren kann. Einen Chlorkautschuk z. B. aus Polybutadien (Buna) herzustellen, würde keinen grundsätzlichen Schwierigkeiten begegnen.

Die Polyvinylverbindungen nehmen eine gewisse Sonderstellung ein. Man machte früher einen starken Unterschied zwischen den Celluloseestern einerseits als Bindemitteln, welche mit hoher Viscosität löslich sind und Filme von großer Zähigkeit und Festigkeit bilden, und den Harzen andererseits, welche neben anderen Unterschieden große Sprödigkeit oder honigähnliche klebende Beschaffenheit zeigen, selbst aber in der Regel keinen brauchbaren zähen, harten Film bilden können und ziemlich niedrig-viscose Lösungen geben.

In der Reihe der Vinylpolymeren finden wir die beiden genannten Typen als Grenzfälle wie auch alle denkbaren, in ihren Eigenschaften dazwischenliegenden Typen. Man hat es durch Wahl des Katalysators, der Reaktionstemperatur und der den Verlauf der Reaktion regelnden Zusatzstoffe völlig in der Hand, die Polymerisation zu kleineren, weichharzähnlichen oder kolophoniumähnlich spröden Harzmolekülen zu leiten oder bis hinauf zu den filmfesten, thermoplastischen Hochpolymeren von Cellulose- oder Kautschukcharakter (vgl. Tabelle 5).

Ebenso verschieden wie die mechanischen sind die übrigen Eigenschaften. Wir finden wasserlösliche Produkte wie einige Polyvinyläther, Polyvinylalkohol, dann etwas wasserquellbare wie Polyvinylacetat bis zu vollkommen wasserabstoßenden Körpern wie Polystyrole und andere Polyvinylkohlenwasserstoffe. Ähnlich verschieden sind die elektrischen Isoliereigenschaften; Produkte

Tabelle 5.

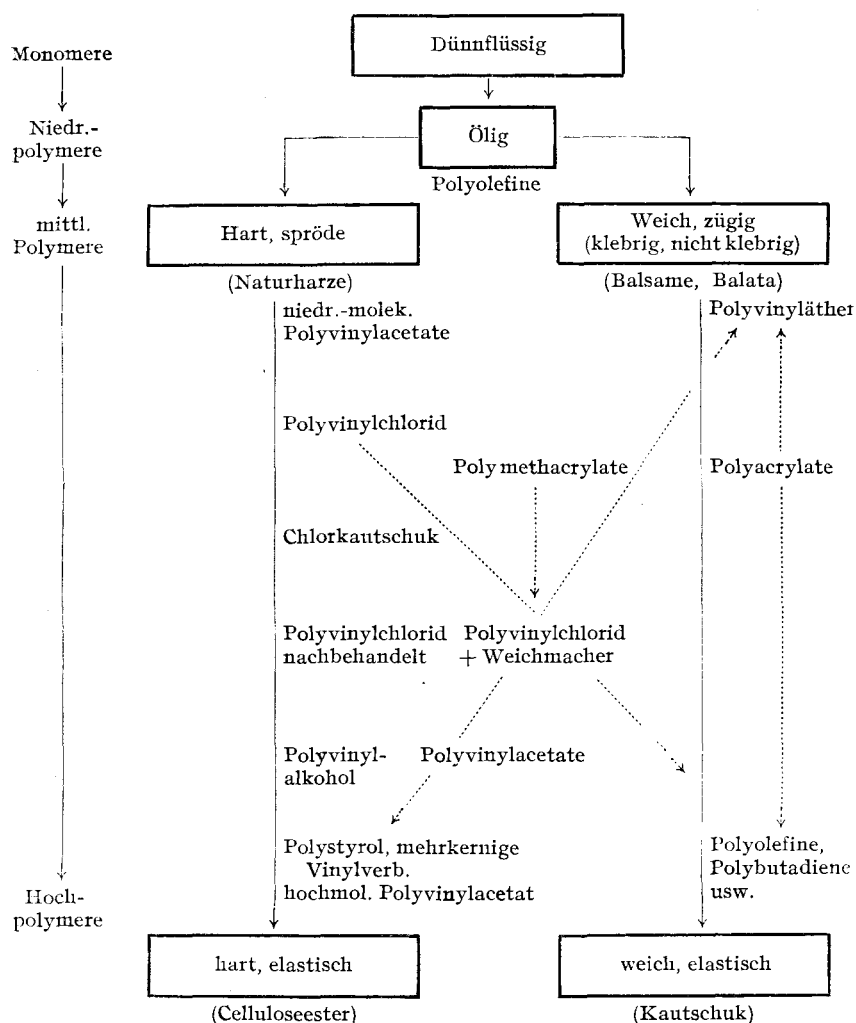
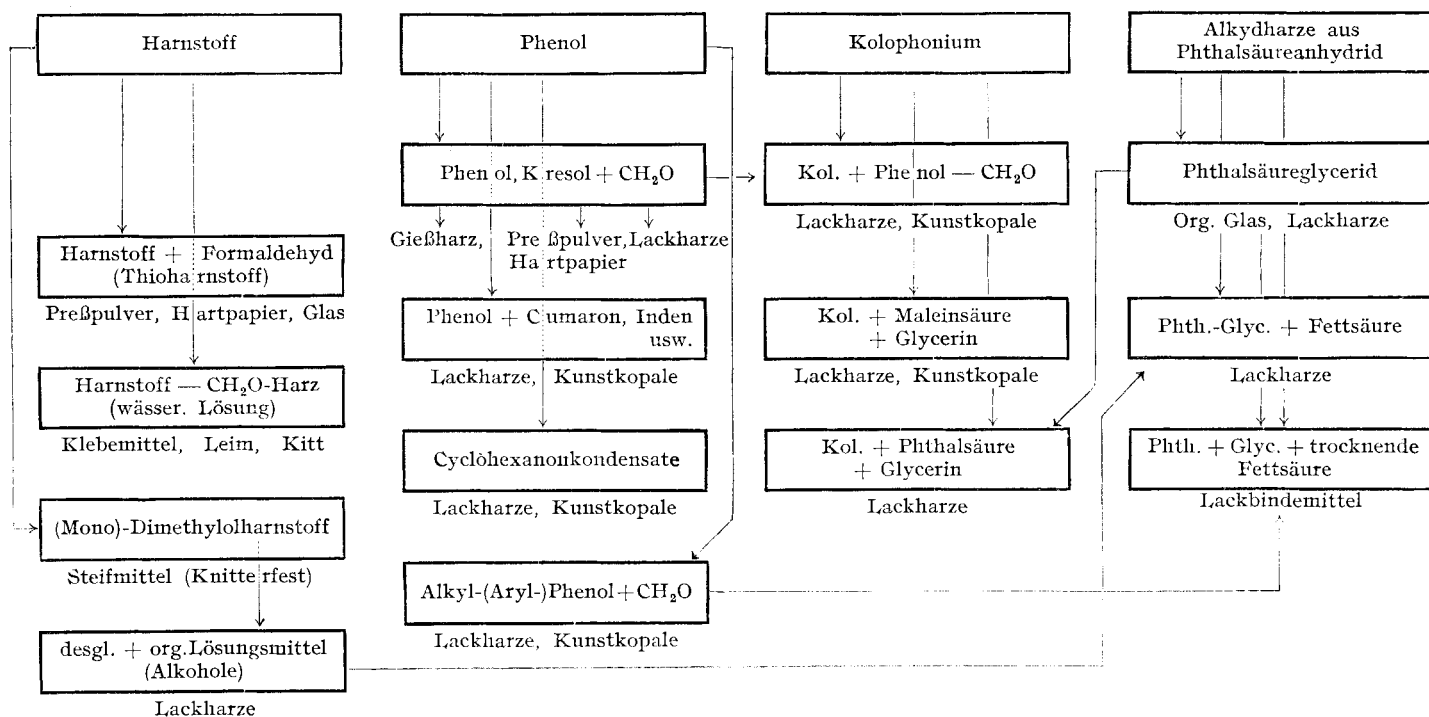


Tabelle 6.

Kondensationsprodukte.



wie z. B. Polystyrol zeigen ein bisher bei organischen Bindemitteln unbekanntes Isoliervermögen. Auch die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist sehr verschieden; bemerkenswert ist für die meisten Produkte eine völlige Unempfindlichkeit gegen aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Mineralöle, oft auch gegen gemischte Treibstoffe. Viele Produkte zersetzen sich nur in der Flamme unter Verkohlung, sind also unbrennbar, während andere als Kohlenwasserstoffe mehr oder minder leicht weiterbrennen.

Bedenkt man noch, daß man durch Mischen, Zusatz von Weichmacher u. dgl. variieren kann, so erkennt man, daß die Vinylpolymeren von einer Vielseitigkeit der Eigenschaften als auch der Anwendung sind, wie sie bisher in einer einzelnen chemischen Klasse nicht bekannt war. Dem entsprechend greifen diese Körper heute schon in ihrer Verwendung ähnlich wie Cellulosederivate und Kautschuk weit über das Gebiet der Anstrichstoffe hinaus. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist u. a. ihre Verwendung als Lack für die Innenauskleidungen von Weißblechbehältern für den Biertransport, welche in Amerika schon zunehmend an die Stelle der Bierflaschen treten. Solche Lacke scheinen der ganzen Verwendung von Blechbehältern neue Wege zu erschließen.

Es ist deshalb wohl erlaubt vorauszusagen, daß in einem rohstoff- und devisenarmen Lande wie Deutschland zumindest der Anstrich in der Industrie und bei Großunternehmen wie Waggonfabriken, Bahngesellschaften u. dgl., aber auch der Spezialanstrich des Malergewerbes immer stärker von den genannten Klassen von physikalisch trocknenden Bindemitteln beherrscht werden wird.

Es ist schon mehrfach betont worden, daß diese Bindemittel für die Anstrichmittel des Gewerbes nicht ohne weiteres geeignet sind, daß dort vielmehr den chemisch trocknenden Körpern das Feld verblieben ist. Was hat die **Synthese** auf diesen Gebieten bisher geleistet?

Hält man sich vor Augen, daß die Öllackbereitung in wesentlichen in der Eindickung billiger trocknender

Öle durch Hitze, deren Kombination mit teureren Kopal und schließlich der Verdünnung mit Benzin oder Terpentinöl besteht, so ist es verständlich, daß man bei dem teuersten Bestandteil, dem Kopal, zuerst eingesetzt hat. Man hat auf verschiedenen Wegen harte öllösliche Harze geschaffen, welche in den wesentlichen Eigenschaften den ausgeschmolzenen Naturkopal ähneln und in mancher Beziehung, vor allem in der Gleichmäßigkeit, Helligkeit und Einfachheit der Auflösung, überlegen sind (Tabelle 6). Hierher gehören vor allem die aus Kolophonium durch Verestern mit Phenol-Formaldehyd und Glycerin erhaltenen, zuerst in Deutschland entwickelten und in Amerika und England ganz groß gewordenen **Kunstkopale**. Ihr Erfolg lag vor allem in der einfachen Verarbeitung in holzölreichen Lacken. Die begrenzte Lichtbeständigkeit hat deshalb den Erfolg dieser Produkte nicht allzusehr einschränken können. Es ist aber dann gelungen, aus synthetischer Maleinsäure, Kolophonium und Glycerin Kunstkopale herzustellen, welche ihrer chemischen Natur nach den Kopal sehr viel näher stehen und mit den übrigen guten Kunstkopaleigenschaften auch die hohe Lichtechtheit verbinden. Auch diese Klasse von Harzen ist in Deutschland entwickelt und nur wenig später in Amerika zu großem wirtschaftlichen Erfolge gebracht worden, so daß man in beiden Ländern zu erheblicher Steigerung der Maleinsäureproduktion aus der Kohle schreiten muß.

Diese wichtigsten Typen von Kunstkopalen, zugleich fast die einzigen, welche preislich den Naturkopal nahe kommen, stehen auf der Basis des Kolophoniums, welches in Form des Harzesters und des Kalkharzes auch sonst in der Lacktechnik eine ganz erhebliche Bedeutung hat. Man erreicht also mit geringerem Devisenaufwand für Kolophonium im Endeffekt das gleiche wie mit den Naturkopal; die Kunstkopale sind devisensparend, solange nicht deutsches Kolophonium in genügenden Mengen zur Verfügung steht; die Brauchbarkeit des deutschen Kolophoniums für diese Zwecke ist erwiesen, und es bleibt nur

die Frage zu beantworten, in welchen Mengen und zu welchen Preisen deutsches Kolophonium nach den verschiedenen durch die Arbeiten von *Hessenland*, *Hilf*, *Kienitz* und anderen bekannten Verfahren erhältlich wird<sup>1)</sup>.

Mengenmäßig weniger bedeutend, aber von steigendem Interesse sind die auf rein synthetischer Basis aufgebauten Kunstkopale, so vom Phenol und Cumaron-Inden sich ableitende Mischharze, Cyclohexanonharze und die aus alkyl- oder arylsubstituierten Phenolen mit Formaldehyd entstehenden sog. **Alkylphenolharze**, welche öllöslich sind, da in ihnen durch die Einführung des Kohlenwasserstoffrestes in den Phenolkern der polare Charakter der bekannten spritlöslichen Phenolharze genügend abgeschwächt ist. Diese Alkylphenolharze verbessern Wetter- und Wasserfestigkeit von Holzöllacken und gewinnen in den Ländern, welchen Holzöl reichlich und billig zur Verfügung steht, immer mehr an Bedeutung.

Alle diese Produkte sind aber erheblich teurer als die Kolophoniumderivate und deshalb nicht einfach als Ersatzprodukte zu werten, vielmehr verwendet man sie, wo sie entweder ausgesprochen große Verbesserungen bringen sollen, oder infolge nur kleiner Zusätze keine fühlbare Verteuerung eintritt (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7.

Kunstharzproduktion in USA. in 1935 (nach *Ellis*).

Phenolharze, Preßpulver .....	rd. 18000 t
Phenolharze, Hartpapier .....	4500 t
Phenolgießharze .....	2300 t
Alkylphenolharze (100%ige für Lack) .....	900 t
Modifizierte Phenolharze für Lack .....	4500 t
Harnstoffharze .....	3000 t
Alkydharze, soweit erfaßt .....	7000 t*)
Vinylharze .....	500 t
Cumaronharze und andere .....	3600 t

\*) Tatsächl. Verbrauch wesentlich größer.

Alle diese Kunstkopale haben wohl in Einzelheiten der Öllacktechnik Fortschritte gebracht, entscheidende Verbesserungen brachten erst die durch Umesterung von Ölen entstehenden sog. **Alkydharze**, bestehend aus Phthalsäure, Glycerin und trocknenden oder nicht trocknenden Fettsäuren.

Diese Harze liefern Anstriche von einer Dauerhaftigkeit im Wetter, wie sie bislang nicht bekannt war, sie lassen sich ebensowohl streichen wie auch nach anderen Verfahren aufbringen und trocknen zumal im Ofen mit einer außerordentlichen Härte und Zähigkeit. Man hat sie, besonders in Amerika, zuerst vor allem für die industrielle Lackierung von Metallgegenständen (Kühlschränken) verwendet, aber in den letzten Jahren ihre Bedeutung für die gesamte Anstrichtechnik erkannt. Man findet sie heute als veredelndes Bindemittel in Nitrolacken und in Mischung mit Chlorkautschuk ebenso wie kombiniert mit Kunstkopalen und trocknenden Ölen in Öllacken, Rostschutz- und Ölfarben aller Art, und zwar in einem Ausmaß, das wir uns in Deutschland nur schwer vorstellen können.

Zwei Entwicklungen der letzten Zeit verdienen auf dem Alkydharzgebiet besonders hervorgehoben zu werden: einem kühnen Pionierschritt *Fords* folgend, haben sich in Amerika einzelne Autofabriken vom Nitrolack auf den Alkydharzlack umgestellt, weil er dauerhafter und billiger ist; letzteres, obwohl in Gold gerechnet die Alkydharzpreise

drüben wesentlich höher sind als in Deutschland. Eine allgemeine Umstellung der amerikanischen Autoindustrie auf Alkydharzlacke ist aber nicht erfolgt und allem Anschein nach auch nicht zu erwarten, weil der heutige Alkydharzlack noch nicht in jeder Beziehung die ideale Lösung des Autolackproblems darstellt. — Die zweite Entwicklung besteht darin, daß fertige Anstrichfarben auf Alkydharzbasis drüben von namhaften Firmen für Haushalts- und Handwerksbedarf mit Einschluß von Rostschutzfarben, ferner auch für Großfahrzeuganstriche in erheblichem Maße Eingang gefunden haben.

In Deutschland haben wir bei einigen Autoerzeugern in den letzten Monaten eine ähnliche Entwicklung gesehen, obwohl dadurch mehr ausländisches Öl erforderlich wird als beim Nitrolack und dieser Entwicklung deshalb starke Hemmungen entgegenstanden. Es ist dies ein Zeichen dafür, wie wenig wir uns in Deutschland als Exportland von internationalen technischen Entwicklungen ausschließen können; wir müssen sie entweder mitmachen oder, wenn das aus Devisengründen nicht möglich ist, etwas Gleichwertiges oder Besseres auf stärker einheimischer Basis an ihre Stelle setzen. Beides wird unzweifelhaft im Zuge der Entwicklung möglich sein. Die Uneinheitlichkeit der amerikanischen Entwicklung zeigt aber auch, daß man solche Vorgänge nicht verallgemeinern und überstürzen darf.

Wieweit sich in Deutschland fertige Anstrichfarben namhafter Firmen im Malergewerbe einführen können, bleibt abzuwarten. Zunächst hat man durch die Einführung des alkydharzhaltigen **EL-Firnisses** einen Weg beschritten, welcher der besonderen Struktur des Malergewerbes bei uns Rechnung trägt. Es muß sich zeigen, daß auch der deutsche Maler mit einer solchen Lösung in Lackbenzin an Stelle des Leinölfirnisses umzugehen lernt; es wird sich ferner zeigen, wieweit man aus Zweckmäßigkeitsgründen später für Innen- und Außenanstrich verschiedene, jeweils besonders geeignete und wirtschaftliche EL-Firnisse benötigt.

Tabelle 8.

Bedarf in Deutschland in 1933\*).

	Lackindustrie	Druckfarben-industrie
Trocknende Öle .....	23000 t	2800 t
andere Öle .....	1200 t	70 t
Kolophonium .....	8900 t	2500 t
Kopale .....	1900 t	
Schellack .....	500 t	
Sonstige Naturharze .....	1300 t	
Kunstharze .....	1600 t	700 t
Celluloserohstoffe .....	1200 t	?
Terpentinöl, Kienöl .....	1700 t	—
Lösungsmittel, Weichmacher ....	43000 t	8100 t

Malergewerbe

Leinöl ..... etwa 40—50000 t

\*) Vgl. Statist. Jahrbuch f. d. Deutsche Reich 1935.

Über die Bedeutung des Kunstharzgebietes mögen einige Zahlen der Tabelle 7 und 8 Auskunft geben, was die Kunstharze bisher erreicht haben und wieweit Naturharze noch für Anstrichmittel in Verwendung stehen. Man erkennt daraus u. a., daß eine einfache Verdrängung von Naturharzen durch Kunstharze nicht zu erwarten ist, wohl aber die Kunstharze immer stärker an allen neuen Entwicklungen der Anstrichtechnik teilnehmen.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 48, 636 [1935].

Wir sind hiermit an der Grenze der bisherigen Synthesen angelangt. Es ist weder bei uns noch im Auslande bisher gelungen, **oxydativ trocknende Bindemittel** befriedigender Qualität großtechnisch rein synthetisch aufzubauen. Gleichwohl beschäftigt dieses Problem das Ausland, vor allem Amerika und Rußland, kaum weniger als uns. Ansätze zu seiner Lösung mag man vielleicht erblicken in der Oxydation von Paraffin oder Ölen zu Fettsäuren, welche man durch Umsetzung mit durch Chlorieren erhaltenen geeigneten ungesättigten Ölprodukten in trocknende Verbindungen überführen kann, wie *Drinberg* gezeigt hat; auch die direkte Chlorierung und HCl-Abspaltung aus Ölen ist versucht worden. Besonders in Rußland werden solche Arbeiten aussichtsreich beurteilt. Erwähnt sei auch, daß man z. B. aus Acetylen über Divinylacetylen zu chemisch trocknenden Verbindungen gelangt, doch sind diese Körper vorerst leider alles andere als harmlos. Man wird also auch an völlig andere Wege denken müssen.

Vorläufig müssen wir feststellen, daß für die Bedürfnisse des Malergewerbes und Haushaltes sowie für den Rostschutz weiterhin ein erheblicher Bedarf an trocknenden Ölen bleibt, der nicht durch rein synthetische Produkte gedeckt werden kann. Man muß also versuchen, diese Öle in möglichst rationeller und dauerhafter Form zu verwenden, und das sind nach dem heutigen internationalen Stande der Anstrichtechnik Alkydharze und verschiedene Öllacke mit Einschluß der chlorkautschukhaltigen.

Welche Öle man dazu verwendet, wird nach der Lage jedes einzelnen Landes verschieden sein. Man wird in Deutschland zweifellos außer Leinöl und Holzöl auch andere Öle, wie Ricinusöl, Tran und Tallöl, stärker heranziehen können, solange ihre Verwendung unter Berücksichtigung der Aufarbeitungskosten und der Handelslage wirtschaftlicher ist. Hierüber wird an verschiedenen Stellen in Deutschland gearbeitet. Es darf heute festgestellt werden, daß kein anderes Land über eine so große Zahl vielseitig verwendbarer Sondertypen von Alkydharzen verfügt wie Deutschland.

Man wird aber noch einen Schritt weitergehen. Wo immer in der Industrie der Anstrich in Öfen getrocknet werden kann und physikalisch trocknende Bindemittel nicht in Betracht kommen, wird man **Kombinationen mit rein synthetischen Bindemitteln** welche in der Wärme chemisch weiter kondensieren, stärker heranziehen können wie z. B. Harnstoff-Aldehyd- und Phenol-Aldehyd-Harze. Besonders erstere haben in geeigneter Kombination in England bereits sehr große Bedeutung gewonnen und finden auch in Deutschland steigendes Interesse.

Auch ein weiteres Gebiet bedarf stärkerer Aufmerksamkeit: das der **Emulsionsfarben**. Wir sehen, daß Öl-emulsionen in England seit Jahren in größtem Umfange gerade auch für Zwecke des Malergewerbes Verwendung gefunden haben; in Deutschland kennen wir den großen Erfolg der Alkydharzemulsionen. Wenn man physikalisch trocknende Bindemittel von guter Filmbeschaffenheit und Dauerhaftigkeit in Emulsionsform bringen kann, was grundsätzlich bei vielen, und zwar besonders bei Vinylverbindungen leicht möglich ist, so wird man mit ihnen leicht mehrere Schichten auch auf großen Flächen übereinander streichen können, ohne daß die Gefahr des Aufweichens des bereits getrockneten Untergrundes besteht; man wird also zumindest für Putz, Stein, Beton, Mauerwerk u. dgl. eine ölfreie Anstrichtechnik für den Maler aufbauen können. (Spezialisierung für die einzelnen Verwendungen im Malergewerbe.)

## Zusammenfassung.

Seit dem Eindringen wissenschaftlicher Arbeitsmethoden in die Anstrichtechnik haben synthetische Bindemittel einen immer größeren Teil der Anstrichtechnik an sich gebracht. Die erfolgreichen Typen sind in den wichtigsten Industrieländern im wesentlichen die gleichen.

Auch ohne Devisennot und Rohstoffknappheit arbeiten Länder wie Amerika und England zielbewußt und mit Erfolg auf immer stärkere Bevorzugung synthetischer Bindemittel hin, welche zwar im kg-Preis wesentlich teurer sind, aber auf wichtigen Gebieten überragende Eigenschaften besitzen und dadurch sowie durch die einfachere Verarbeitungsweise wirtschaftlich werden.

An die Stelle relativ weniger Anstrichmitteltypen, auch für das Malergewerbe, tritt überall eine stark wachsende Zahl von Spezialtypen, eine Entwicklung, die wir ja auch auf anderen Gebieten, z. B. beim sog. synthetischen Kautschuk, den Waschmitteln, Kunstwachsen u. dgl. beobachten. In Deutschland haben wir diese Entwicklung manchmal führend mitgemacht, manchmal sind wir auch kritisch zögernd gefolgt.

Die Ölknappheit wird uns veranlassen, stärker als bisher synthetische Bindemittel auf international bekannten Anwendungsgebieten heranzuziehen und sie auf neuen Gebieten in verbesserter Verarbeitungsform zu prüfen. Für die Lackierung in der Industrie und bei großen Verbraucherorganisationen, wie z. B. der Reichsbahn, wird das technisch am wenigsten Schwierigkeiten machen. Wesentlich schwieriger liegen die Verhältnisse aber beim Handwerk, überhaupt allgemein beim Anstreichstoff. Man wird auch hier manchmal physikalisch trocknende Produkte heranziehen können, bedarf dafür aber längerer Erziehungs- und Gewöhnungszeiten für den Maler und der weiteren Ausbildung der Emulsionstechnik. Im wesentlichen wird man für diese Zwecke weiter Produkte auf der Basis natürlicher Öle bevorzugen und lernen müssen, diese Öle in der wirtschaftlichsten Form und zu den dauerhaftesten Produkten zu verarbeiten. Ähnlich wie man von maßgebender Stelle das knappe Kapital dorthin lenkt, wo es volkswirtschaftlich am nützlichsten arbeitet, wird man auch den Strom begrenzt vorhandener natürlicher Rohstoffe leiten müssen. In diesem Zusammenhang wird man auch das Kolophoniumproblem zu betrachten haben, einerlei, ob man das Harz aus dem Auslande holt oder im Lande gewinnt.

Vor wohlervogenen, weittragenden Schritten wie der Schaffung des EL-Firnisses oder der Verwendung von alkydharzhaltigem Nitrolack für gewisse Fahrzeuge wird man dabei nicht zurückschrecken dürfen. Dabei muß man sich aber stets vor Augen halten, daß bei der ungeheuren Verschiedenheit der Anforderungen manchmal längere Übergangszeiten notwendig sind, wenn Rückschläge vermieden werden sollen.

Da es vielfach nicht nur mit der Verwendung neuer Bindemittel nach bekannten Methoden getan ist, sondern gerade neue Verarbeitungsformen, z. B. Emulsionen, eine neue Streichtechnik u. dgl., geschaffen werden müssen, wird für den weiteren Weg der Lackindustrie wie auch der Kunststoffindustrie, des Malergewerbes und verwandter Zweige ein guter **Nachwuchs** von anwendungstechnisch geschulten Chemikern erforderlich. Man hat darauf seit Jahren in Amerika besonderen Wert gelegt und ist damit recht erfolgreich gewesen. Wichtig ist ferner ein enger Kontakt zwischen chemischen Fabriken, welche Rohstoffe erzeugen, und den Verbrauchern der chemischen Rohstoffe. So wird der Chemiker dazu beitragen können, uns zu der notwendigen Schaffung der Anstrichmittel auf breiter einheitlicher Grundlage zu verhelfen.

[A. 106.]